

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-96521

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 59/62

識別記号

N J F
N J R

庁内整理番号

A-6561-4J
B-6561-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭60-235448

⑰ 出 願 昭60(1985)10月23日

⑱ 発 明 者 永 井 憲 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
東京工場内⑲ 発 明 者 松 本 淳 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
東京工場内

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

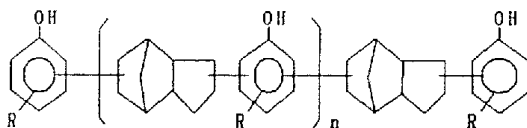
1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物。

2. 特許請求の範囲

分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 1当量に対して、下記一般式(I)で表されるジシクロペンタジエン・フェノリックポリマーをフェノール性水酸基として 0.05 ~ 1.5 当量配合し、必要に応じて硬化促進剤を併用してなるエポキシ樹脂組成物。

一般式(I):



(式中の R は水素又は低級アルキル基であり、
n は 0 ~ 10 の正数である。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性、耐湿性、接着性等に優れたエポキシ樹脂組成物に関するものであり、プリン

ト配線基板等として好適に使用出来る積層板を提供出来るものである。

(従来の技術およびその問題点)

エポキシ樹脂積層板は、電気特性、機械的特性等にすぐれているため、プリント配線板として広く利用されている。

これらのエポキシ樹脂の硬化剤としては、ジシアングリアミドが主流であるが、耐湿性の点で不十分であり、吸湿後の耐熱性に問題があった。

この耐湿性を向上させるために、フェノールノボラック樹脂を硬化剤として使用することが知られているが、銅箔との接着性が低下するためにその使用が制限されるという欠点があった。

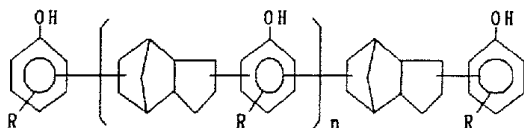
(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記のような問題点を解決すべく鋭意検討した結果、硬化剤としてジシクロペンタジエン・フェノリックポリマーを使用したエポキシ樹脂組成物を使用することにより、耐熱性、耐湿性、銅箔接着性の改良された積層板が得られることを見だし、かかる知見に基づいて完成したも

のである。

すなわち、本発明は、分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 1 当量に対して、下記一般式(I)で表されるジシクロペンタジエン・フェノリックポリマーをフェノール性水酸基として 0.05 ~ 1.5 当量配合し、必要に応じて硬化促進剤を併用してなるエポキシ樹脂組成物である。

一般式(I):



(式中の R は水素又は低級アルキル基であり、
n は 0 ~ 10 の正数である。)

以下、本発明の構成について説明する。

本発明のエポキシ樹脂としては、特に限定されるものではないが、具体的には、ビスフェノール A 系エポキシ樹脂、ビスフェノール F 系エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール A 系エポキシ樹脂、ハロゲン化ビ

スフェノール F 系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリグリコール系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等であり、これらの単独もしくは2種以上を併用して用いられる。これらの中でビスフェノール A 系エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール A 系エポキシ樹脂が特に好ましい。

本発明のジシクロペンタジエン・フェノリックポリマーとは、上記の一般式(I)で表されるものである。その使用量はエポキシ樹脂 1 当量に対して、該ジシクロペンタジエン・フェノリックポリマーのフェノール性水酸基が通常 0.05 ~ 1.5 当量、好ましくは 0.2 ~ 1.1 当量の範囲である。0.1 当量未満では接着性の向上が不十分であり、1.5 当量を越えると耐塩化メチレン性が低下する傾向があり好ましくない。該ジシクロペンタジエン・フェノリックポリマーの市販品としては、式(I)中の R がメチル基であるものが山陽国策パルプ御製、品名：DC 400がある。

本発明の硬化促進剤としては、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノールなどの第三級アミン類、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、これらイミダゾール類のアクリロニトリル、トリメリット酸、ジシアンジアミド等による変性物、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム化合物などが例示され、単独若しくは併用して適宜使用するが、これらの中で第三級アミン類、イミダゾール類、イミダゾール類の変性物が特に好ましい。その使用量は、樹脂成分の 0.01 ~ 3.0 %、好ましくは 0.1 ~ 0.5 % の範囲である。

本発明の組成物は、以上の成分を必須成分とするものであるが、必要に応じてその他公知のフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールノボラック樹脂、ビスフェノール類、ハロゲン化ビスフェノール類、ジシアンジアミド等の硬化剤類、硬化促進剤もしくは硬化触媒、公知の希釈剤、充填剤、顔料、難燃剤など

種々の添加剤を併用することが出来る。

以上の成分を使用して本発明のエポキシ樹脂組成物を調製する。混合方法は特に制限はなく公知の方法でよい。また、積層板などを製造する場合には、通常ワニス調製し、これをガラス布、ガラス不織布、ガラスマット、ガラスペーパーなどの積層板用の基材に含浸し、温度 100 ~ 200 °C、好ましくは 120 ~ 160 °C で加熱乾燥して B-stage 化してプリプレグとし、該プリプレグを 1 枚若しくは複数枚用い、所望によりその表面に金属箔、特に電解銅箔を重ね、温度 100 ~ 200 °C、好ましくは 150 ~ 180 °C、圧力 5 ~ 100 kg/cm²、好ましくは 20 ~ 70 kg/cm² で 0.2 ~ 3 時間積層成形することにより積層板とする。該ワニスの調製方法は通常の方法でよいが、特にエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン・フェノリックポリマーとを溶媒に溶解混合した後、その他の添加剤および硬化促進剤を混合する方法が好ましい。

(実施例)

以下、実施例等により本発明を説明する。尚、

実施例等中の部、%は重量基準である。

実施例-1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ樹脂製、商品名：エピコート 1001、エポキシ当量 450~500）100部とジシクロペンタジエン・フェノリックポリマー（山陽国策バルブ鋼製、品名：DC 400、水酸基当量 200~220）44部とをアセトンに溶解混合した（エポキシ基：水酸基=1:1）後、これに硬化促進剤としてベンジルジメチルアミン 0.2部を混合してワニスとした。

このワニスをエポキシシラン処理した 0.18 mm 厚みのガラス織布に含浸し、150℃で6分間乾燥して樹脂分 40%のプリプレグを調製し、このプリプレグ 8枚、その両側に厚さ 18 μmの銅箔を重ねて、温度 170℃、圧力 50 kg/cm²で2時間の条件で積層成形して、板厚 1.6mmの両面銅張積層板を得た。

得られた積層板の特性を第1表に示した。

比較例-1

実施例-1において、ジシクロペンタジエン

フェノリックポリマーの代わりにジシアジアミド 4部を N,N-ジメチホルムアミド溶液に溶解したものを使用した他は同様とした。

得られた積層板の特性を第1表に示した。

実施例-2

ブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ樹脂製、商品名：エピコート 1045、エポキシ当量 450~500）100部、実施例-1と同様のジシクロペンタジエンフェノリックポリマー 35部をアセトンに溶解混合した（エポキシ基：水酸基=1:0.79）後、これに硬化促進剤として 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.2部を添加混合してワニスとした。

このワニスを実施例-1と同様のガラス織布に含浸し、140℃で8分間乾燥して樹脂分 43%のプリプレグを調製し、このプリプレグ 8枚、その両側に厚さ 18 μmの銅箔を重ねて、温度 160℃、圧力 80 kg/cm²で3時間の条件で積層成形して、板厚 1.6mmの両面銅張積層板を得た。

得られた積層板の特性を第1表に示した。

比較例-2

実施例-2において、積層板用のワニスの調製にジシクロペンタジエン・フェノリックポリマーに代えてフェノールノボラック樹脂 17.7部を用いる（エポキシ基：水酸基=1:0.79）他は同様とした。

得られた積層板の特性を第1表に示した。

実施例-3

実施例-2と同様のブロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 90部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ樹脂製、商品名：エピコート 154、エポキシ当量 176~181）10部、実施例-1と同様のジシクロペンタジエン・フェノリックポリマー 31部及びテトラブロモビスフェノールA 20部をアセトンに溶解混合した（エポキシ基：水酸基=1:0.9）後、これに硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.5部を添加混合してワニスとした。

このワニスをカチオニックシラン処理した厚み 0.1mmのガラス織布に含浸し、160℃で5分間乾

燥して樹脂分 45%のプリプレグを調製した。

厚み 1.0mmの内層用配線板の両面に、このプリプレグを3枚ずつ重ね、更に厚さ 18 μmの電解銅箔を重ねて、温度 180℃、圧力 20 kg/cm²で1時間の条件で積層成形して、板厚 1.6mmの多層プリント板を得た。

得られた多層プリント板の特性を第1表に示した。

第1表

実施&比較No	実-1	比-1	実-2	比-2	実-3
半田耐熱性 260℃、60秒	異常無し	同左	同左	同左	同左
銅箔引剥し強度 kg/cm	1.6	1.0	1.4	1.6	1.5
吸水率 *1 %	0.08	0.12	0.10	0.10	0.07
耐ミズリング性 *2	異常無し	同左	同左	同左	同左
ガラス転移点℃	157	146	155	161	160

注) *1 : D24/23にて浸漬処理後、
*2 : D6/100+260℃30秒にて処理後、

（発明の作用及び効果）

以上の如く、本発明のエポキシ樹脂組成物は、

耐湿性、耐熱性に優れ、かつ銅箔との接着力、耐塩化メチレン性も良好であり、これらの優れた積層板を製造できるもので、該積層板はプリント配線用基板として好適に使用されるものである。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代理人 弁理士(9070) 小堀 貞文